



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 40 32 006 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 32 006.5
㉑ Anmeldetag: 9. 10. 90
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 77/38
C 08 G 77/20
C 08 G 77/46
B 01 D 19/04
C 10 L 1/28
C 10 M 155/02
// C08J 3/00, C08L
1:18,27:06,31:04,
61:28,67:00,83/04,
C09D 7/12, C08G
77/12, C10M 155/02,
C10N 30:18

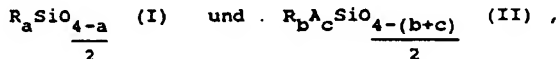
DE 40 32 006 A 1

㉔ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

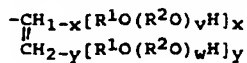
㉕ Erfinder:
Burger, Willibald, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen,
DE; Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 8221 Taching,
DE; Blöchl, Martina, 8342 Tann, DE; Huber, Peter,
Dipl.-Chem. Dr.; Innertsberger, Ernst, Dipl.-Chem.
Dipl.-Ing., 8263 Burghausen, DE

㉖ Verfahren zum Entschäumen und/oder Entgasen von organischen Systemen

㉗ Beschrieben wird ein Verfahren zum Entschäumen und/
oder Entgasen organischer Systeme durch Zugabe eines ein
Organopolysiloxan enthaltenden Antschaummittels zum or-
ganischen System, dadurch gekennzeichnet, daß als Orga-
nopolysiloxan solches aus Siloxaneinheiten der allgemeinen
Formel



wobei R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,
A ein Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, worin

R¹ einen Rest der Formel —CR³H— bedeutet mit R³ gleich
Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
R² einen Rest der Formel —CR⁴H—CH₂— oder —CH₂CH₂CH₂—
bedeutet mit R⁴ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger
organischer Rest,

v und w jeweils 0 oder eine ganze Zahl sind, wobei die
Summe v + w durchschnittlich 0 bis 16 ist,
x und y jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe x + y 1 oder
2 ist,

a 1, 2 oder 3 ist,
b 0, 1 oder 2 ist und
c 1 oder 2 ist,

wobei die Summe b + c nicht größer als 3 ist,
verwendet wird.

DE 40 32 006 A 1

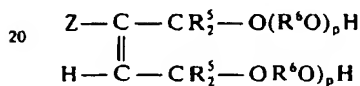
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschäumen und/oder Entgasen von organischen Systemen, wobei der Begriff organische Systeme auch solche Systeme erfassen soll, die nicht ganz, sondern nur zum überwiegen-

5 den Teil aus organischen Verbindungen bestehen.
In US-PS 49 06 403 wird die Verwendung eines mit Organopolysiloxangruppen modifizierten Polydiens als Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittels für organische Systeme beschrieben, wobei die Organopolysiloxangruppen über Sauerstoff an Silicium gebundene organische Reste aufweisen. Die dadurch bedingte Hydrolyseanfälligkeit stellt sich insbesondere bei organischen Systemen mit einem gewissen Wassergehalt, wie beispielsweise Erdöl, als nachteilig heraus.

10 In GB-A 21 73 510 ist ein Verfahren zur Bekämpfung der Schaumbildung bei flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffen durch Zusatz eines Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymeren zum Kohlenwasserstoffkraftstoff beschrieben, wobei nur solche Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere wirksam sind, bei denen der Anteil der Oxyalkylengruppen 25 und 65 Gewichtsprozent des berechneten Molekulargewichts der Copolymeren ausmacht.

15 Aus DD-A 2 55 737 (veröffentlicht am 13.04.1988, G. Sonnek et al., Akademie der Wissenschaften der DDR) sind Siloxanyl-alkendyl-bis- ω -hydroxypolyoxyalkylene der allgemeinen Formel



bekannt, wobei

25 Z einen Organosilyl-, Organosiloxanyl- oder Polyorganosiloxanylrest,
R⁵ Wasserstoff oder einen kurzkettingen Alkylrest,
R⁶ eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ Gruppe und
p eine ganze Zahl von 1 bis 50

30 bedeutet, sowie deren Verwendung als Tenside.

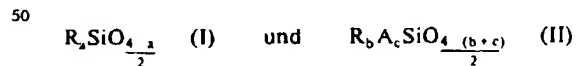
Beim Umpumpen von flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffen, von einem Behälter in einen anderen Behälter in Anwesenheit von Luft und gegebenenfalls von Wasser, z. B. beim raschen Einleiten von Dieselmotorkraftstoff aus einem Tankwagen in einen Lagertank an der Tankstelle, bildet sich auf der Oberfläche des flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffes ein teilweise starker und beständiger Schaum, der ein schnelles Einleiten des flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffes in den Behälter verhindert und auch die Bestimmung der wahren Höhe der Flüssigkeitsoberfläche erschwert.

40 Ebenfalls kommt es zum Schäumen bei der destillativen Aufarbeitung von Rohöl oder bei Crackprozessen in der Raffinerie. Daneben tritt ein Schäumen auch auf, wenn Erdöl bzw. Rohöl aus einer Lagerstätte mit hohem Lagerdruck gefördert wird und bei der Druckentlastung nach der Förderung niedrig-siedende Kohlenwasserstoffe aus dem Rohöl entweichen.

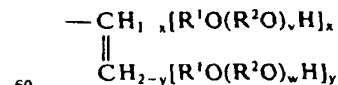
Ferner kommt es bei Schmierstoffen und Hydraulikölen sowie bei Farben und Lacken zu lamellaren Schäumen und Bildung kleiner, kugelförmiger, weit voneinander getrennter Gasbläschen (sog. Mikroschäume).

Es bestand daher die Aufgabe, Organopolysiloxane bereitzustellen, die zum Entschäumen und/oder Entgasen von organischen Systemen verwendet werden können.

45 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entschäumen und/oder Entgasen organischer Systeme durch Zugabe eines ein Organopolysiloxan enthaltenden Antischaummittels zum organischen System, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan solches aus Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



wobei R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,
55 A ein Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, worin

65 R¹ einen Rest der Formel $-\text{CR}^3\text{H}-$ bedeutet mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
R² einen Rest der Formel $-\text{CR}^4\text{H}-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bedeutet mit R⁴ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
v und w jeweils 0 oder eine ganze Zahl sind, wobei die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 16 ist,
x und y jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe x + y 1 oder 2 ist,

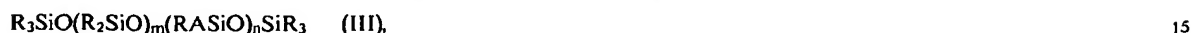
a 1, 2 oder 3 ist,
 b 0, 1 oder 2 ist und
 c 1 oder 2 ist, wobei die Summe b + c nicht größer als 3 ist,
 verwendet wird.

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche Organopolysiloxane eingesetzt, bei denen die Gruppen R²O 0 oder weniger als 30 Gewichtsprozent, insbesondere 0 bis 25 Gewichtsprozent des berechneten Molekulargewichts des Organopolysiloxans ausmachen. 5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt solche Organopolysiloxane eingesetzt, bei denen die Summe v + w 0 bis 8, besonders bevorzugt 0 bis 4 ist.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane eine Viskosität von 50 bis 500 000 mm²/s, besonders bevorzugt von 200 bis 150 000 mm²/s, insbesondere von 300 bis 20 000 mm²/s, jeweils bezogen auf eine Temperatur von 25°C. 10

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei R und A die oben dafür angegebene Bedeutung haben und das Verhältnis von m : n vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 25 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegt, eingesetzt.

Die Summe m + n liegt vorzugsweise zwischen 3 und 1000, besonders bevorzugt zwischen 10 bis 200.

Beispiele für Rest R sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octacylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest und der alpha- und der beta-Phenylethylrest. 20

Schon wegen der leichteren Zugänglichkeit sind vorzugsweise mindestens 50%, insbesondere mindestens 90%, der Anzahl der Reste R in den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanen Methylreste. 25

Bei dem Rest R³ handelt es sich bevorzugt um Wasserstoffatom und Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), besonders bevorzugt um Wasserstoffatom. 30

Bei dem Rest R⁴ handelt es sich bevorzugt um Wasserstoffatom und Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), besonders bevorzugt um Wasserstoffatom.

Bevorzugt als Rest R¹ ist der Rest der Formel —CH₂—.

Bevorzugt als Rest R² ist der Rest der Formel —CH₂CH₂—. 35

Die Bedeutung von c ist bevorzugt 1.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



worin R¹, R², v, w, x und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül, in Mengen von 1,03 bis 2,0 Mol organische Verbindung (1) je Grammatom Si-gebundener Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird. 45

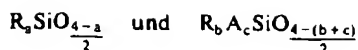
Bevorzugt wird organische Verbindung (1) mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Mengen von 1,03 bis 1,10 Mol je Grammatom Si-gebundenen Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) eingesetzt. 50

Die bei dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane eingesetzte organische Verbindung (1) wird vorzugsweise hergestellt durch Umsetzung einer Hydroxyalkinverbindung der allgemeinen Formel 55

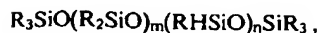


wobei R¹, x und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Alkylnoxid in Gegenwart eines elektrophilen Katalysators, wie in DD-A 2 55 737 beschrieben.

Vorzugsweise wird bei dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane als Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches aus Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel 65



- 5 wobei R, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben, eingesetzt.
Bevorzugt wird als Organopolysiloxan (2) solches der allgemeinen Formel



- 10 wobei R, n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben, eingesetzt.
Die Viskosität der Organopolysiloxane (2) beträgt vorzugsweise 1 bis 10 000 mm²/s, besonders bevorzugt 5 bis 250 mm²/s, jeweils bezogen auf eine Temperatur von 25°C.

Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane (2) sind Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten.

- 15 Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül auch von solchen der bevorzugten Art sind bekannt.

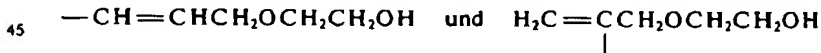
Bei dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane können als die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z. B. PtCl₄, H₂PtCl₆ · 6H₂O, Na₂PtCl₄ · 4H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus H₂PtCl₆ · 6H₂O und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin-)platindichlorid, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 42 92 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 1 10 370.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 1 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 5 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Ist x oder y 1, wenn also beispielsweise organische Verbindung (1) der Formel



- 40 bei dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane eingesetzt wird, entstehen bei der Umsetzung mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül folgende isomere Reste A



Die Umsetzung von organischer Verbindung (1) mit Organopolysiloxan (2) wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, sie kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur von 80°C bis 140°C, besonders bevorzugt 110°C bis 140°C, durchgeführt.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane werden vorzugsweise organische Lösungsmittel in Mengen von 0 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), mitverwendet. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Butylacetat, Ethylbutyrat, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Diethylglycoldimethylether und Butyrolacton.

Beispiele für organische Systeme sind flüssige Kohlenwasserstoffe oder flüssige Kohlenwasserstoffe enthaltende Zusammensetzungen sowie Lacke und Farben, welche in Lösemittel gelöste Kunstharze, wie beispielsweise Polyvinylchlorid, Copolymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat und Maleinsäure, Polyester, säurehärtende Kombinationen aus Alkydharzen, Melaminharzen und Nitrocellulose, enthalten.

Bei den organischen Systemen handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise um weniger polare organische Systeme, besonders bevorzugt um flüssige Kohlenwasserstoffe oder flüssige Kohlenwasserstoffe enthaltende Zusammensetzungen, insbesondere um Kohlenwasserstoffkraftstoffe, wobei als Kohlenwasserstoffkraftstoffe Dieselmotorkraftstoffe, Düsentreibstoffe und Rohöl bevorzugt sind.

65 Unter dem Ausdruck Dieselmotorkraftstoffe werden Gasöle und Treiböle und bevorzugt solche Dieselmotorkraftstoffe verstanden, wie sie beispielsweise für Motorfahrzeuge, wie Personenkraftwagen und Lastwagen, oder auch für Schiffe verwendet werden. Zu Dieselmotorkraftstoffen gehören auch leichtes Haus- und Heizöl, wie es zum Heizen verwendet wird. Diese Materialien haben allgemein eine Viskosität von höchstens 28 mm² · s⁻¹ bei 38°C und

einen Siedepunkt im Bereich von 100 bis 380°C. Insbesondere haben solche Kraftstoffe eine Viskosität von 2 bis 8 mm² · s⁻¹ bei 20°C, einen Kohlenstoffrückstand (nach Conradson) von weniger als 0,10 Gew.-%, einen Wassergehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, einen Schwefelgehalt von weniger als 0,30 Gew.-% und einen Heizwert von etwa 10 000 bis 10 400 kJ/kg.

Unter dem Ausdruck Düsentreibstoffe werden Kerosin, Leicht- und Mittelöle verstanden, die einen Siedebereich zwischen 150 und 300°C besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch zur Bekämpfung der Schaumbildung bei anderen flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffen, wie beispielsweise bei Rückstandsölen mit einem Siedepunkt von mehr als 380°C, bei leichten, mittleren und schweren Naphthas und bei Benzin verwendet werden.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffe können üblicherweise zugesetzte Additive enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ferner zum Entschäumen von entgasendem, frisch gefördertem Erdöl bzw. Rohöl und/oder zur Verhinderung oder Verminderung des Schäumens bei der destillativen Aufarbeitung des Rohöls und bei Crackprozessen in der Raffinerie.

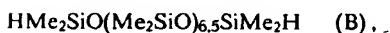
Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls geeignet zum Entschäumen und Entgasen von Schmierstoffen und Hydraulikölen sowie von Farben und Lacken, welche in Lösungsmittel gelöste Kunstharze enthalten.

Vorzugsweise erfolgt der Zusatz der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane zu den organischen Systemen in Mengen von 1,0 bis 5000 Gew.-ppm, bevorzugt 2,5 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der organischen Systeme. Der Zusatz der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane erfolgt vorzugsweise in Form von Lösungen. Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane werden mit den Lösungsmitteln lediglich verdünnt, damit sie leichter den zu entschäumenden und/oder entgasenden Materialien zugesetzt werden können und in diesen besser verteilt werden können. Beispiele für Lösungsmittel sind Ethoxypropylacetat, Ethylglycolacetat, Di-n-butyloxalat, Cyclohexanon und Methylisobutylketon.

Die Menge an erfindungsgemäßem Organopolysiloxan beträgt in den Lösungen vorzugsweise 2,5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungen. Es sind keine weiteren Zusätze erforderlich, um die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane als Antischaummittel wirksam zu machen.

Herstellung der Organopolysiloxane (Siloxan) 1 bis 16

Unter Stickstoff werden 1,05 Mol des in Tabelle 1 angegebenen Alkins vorgelegt und mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge Lösungsmittel vermischt. Dazu wird in 1-Octen gelöstes Platintetrachlorid in einer solchen Menge zugegeben, daß, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bestandteile der Reaktionsmischung, 10 Gewichts-ppm Platin, berechnet als Element, in der Reaktionsmischung enthalten sind. Bei 125°C wird innerhalb von 2 bis 4 Stunden das in Tabelle 1 angegebene Si-gebundene Wasserstoff enthaltende Organopolysiloxan (H-Siloxan) in einer solchen Menge, die 1,0 g Si-gebundenem Wasserstoff entspricht, zugegeben. Das H-Siloxan B hat folgende allgemeine Formel

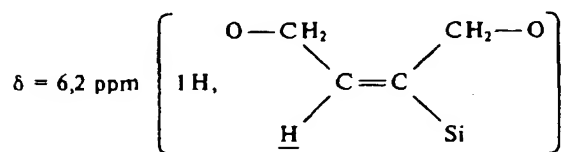


während das H-Siloxan C folgende allgemeine Formel



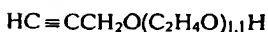
besitzt, wobei Me ein Methylrest ist und m und n die in Tabelle 3 angegebene Bedeutung haben. Die Reaktion erfolgt innerhalb der in Tabelle 1 angegebenen Zeit bis zu dem in Tabelle 1 angegebenen Umsatz an Si-gebundenem Wasserstoff. (Nicht umgesetzter Si-gebundener Wasserstoff wird volumetrisch durch Freisetzen mit KOH bestimmt.) Bei 100°C und 14 hPa (abs.) werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile innerhalb 1 Stunde destillativ entfernt. Die Ausbeute an den so erhaltenen, gelb bis braun gefärbten Organopolysiloxanen ist nahezu quantitativ. Organopolysiloxane mit mehr als 30 Gew.-% C₂H₄O-Gruppen können zu Trübungen neigen.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) liefert für die Organopolysiloxane 2 bis 6 und 8 bis 16 folgende Daten:

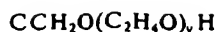


Das ¹H-NMR-Spektrum für die Organopolysiloxane 1 und 7 ist aufgrund der Bildung der beiden isomeren Reste A komplexerer Natur.

Das bei der Herstellung der Organopolysiloxane 1 und 7 eingesetzte Alkin



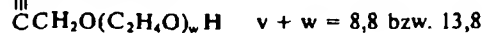
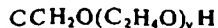
ist unter der Bezeichnung "Golpanol PME" bei der Fa. BASF käuflich erwerblich. Das bei der Herstellung der Organopolysiloxane 4, 8, 10, 12, 13 und 16 eingesetzte Alkin



5

wobei pro Molekül 2,2 C₂H₄O-Gruppen vorliegen, ist unter der Bezeichnung "Golpanol BEO" bei der Fa. BASF käuflich erwerblich. Das bei der Herstellung der Organopolysiloxane 5 und 14 bzw. 9, 11 und 15 eingesetzte Alkin

10



15

wobei pro Molekül 8,8 bzw. 13,8 C₂H₄O-Gruppen vorliegen, wird durch Umsetzung von 2-Butin-1,4-diol mit Ethylenoxid, wie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage, Band 10, Seite 638 ff. beschrieben, hergestellt.

Tabelle 1

20

Siloxan Nr.	Alkin	v + w	Lösungsmittel	H-Siloxan	Zeit (h)	Umsatz (%)	
25	1	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1,1}\text{H}$	—	30 g Toluol	B	22	96
	2	2-Butin-1,4-diol	—	20 g Toluol	B	5	98
	3	3-Hexin-2,5-diol	—	—	B	6	99
30	4	$\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v\text{H}$ $\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_w\text{H}$	2,2	30 g Toluol	C	24	96
	5	desgl.	8,8	700 g EPA*)	C	8	92
35	6	2-Butin-1,4-diol	—	600 g Dioxan	C	30	98
	7	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1,1}\text{H}$	—	140 g EPA*)	C	20	99
	8	$\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v\text{H}$ $\text{CCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_w\text{H}$	2,2	170 g EPA*)	C	21	98
40	9	desgl.	13,8	1200 g EPA*)	C	20	85
	10	desgl.	2,2	200 g EPA*)	C	18	96
45	11	desgl.	13,8	1200 g EPA*)	C	28	87
	12	desgl.	2,2	300 g EPA*)	C	24	97
	13	desgl.	2,2	300 g EPA*)	C	18	94
50	14	desgl.	8,8	600 g EPA*)	C	24	88
	15	desgl.	13,8	1200 g EPA*)	C	20	93
	16	desgl.	2,2	170 g EPA*)	C	5	95

55

*) EPA = Ethoxypropylacetat.

Die Organopolysiloxane 1 bis 3 haben folgende allgemeine Formel:

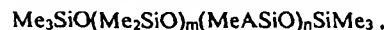


60

wobei Me einen Methylrest bedeutet und der Rest A die in Tabelle 2 angegebene Bedeutung hat. In der Tabelle 2 sind ebenfalls das Molekulargewicht, die Viskosität und die Gewichtsprozent Oxyethylengruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Organopolysiloxans, angegeben.

Die Organopolysiloxane 4 bis 16 haben folgende allgemeine Formel:

65



wobei Me einen Methylrest und A, m und n die in Tabelle 3 angegebene Bedeutung haben. Das Molekularge-

DE 40 32 006 A1

wicht, die Viskosität und die Gewichtsprozent Oxyethylengruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Organopolysiloxans, sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2

Siloxan Nr.	A	Molekular- gewicht g/mol	Viskosität (25°C) mm ² /s	Gew.-% C ₂ H ₄ O-Gruppen
1	—CH=CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _{1,1} H und H ₂ C=CCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _{1,1} H 	830	40	12
2	—CCH ₂ OH HCCH ₂ OH	790	330	0
3	—CC(CH ₃)HOH HCC(CH ₃)HOH	840	790	0

Tabelle 3

Siloxan Nr.	m	n	M : n	A	v + w	Molekular- gewicht g/mol	Viskosität (25°C) mm ² /s	Gew.-% C ₂ H ₄ O-Gruppen
4	11,6	8,4	1,38	—CCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H HCCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H	2,2	3 060	4 060	27
5	11,6	8,4	1,38	desgl.	8,8	5 500	200	59
6	35	11	3,18	—CCH ₂ OH HCCH ₂ OH	0	4 360	14 300	0
7	35	11	3,18	—CH=CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H und H ₂ C=CCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H 	v = w = 1,1	4 580	880	12
8	35	11	3,18	—CCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H HCCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _w H	2,2	5 420	3 130	20
9	35	11	3,18	desgl.	13,8	11 000	200	61
10	122	26	4,69	desgl.	2,2	15 500	16 330	16
11	122	26	4,69	desgl.	13,8	26 500	470	60
12	35	5	7	desgl.	2,2	3 970	840	12
13	61	7	8,17	desgl.	2,2	6 380	1 360	11
14	61	7	8,71	desgl.	8,8	8 400	480	32
15	61	7	8,71	desgl.	13,8	9 950	690	43
16	10	3	3,33	desgl.	2,2	1 470	400	20

Die Wirksamkeit dieser Organopolysiloxane als Antischaummittel zur Bekämpfung des Schäumens von Dieselmotorkraftstoff wird anhand eines Testverfahrens bestimmt, welches am besten den Tankvorgang an einer Tankstelle, das Umpumpen des Dieselmotorkraftstoffs aus einem Tankwagen in den Vorratstank einer Tankstelle, simuliert. Die Versuche werden mit einem additivfreien Winterdieselmotorkraftstoff der Firma DMP Mineralöl Petrochemie GmbH, D-8263 Burghausen, geprüft nach DIN 51 601 durchgeführt.

Zu jeweils 250 g Dieselmotorkraftstoff werden jeweils 7,5 Gew.-ppm bzw. 15 Gew.-ppm des jeweils in der Tabelle 4 angegebenen Organopolysiloxans, welches in Tabelle 2 bzw. 3 näher charakterisiert ist, in Form einer 10%igen Lösung in Ethoxypropylacetat zugegeben und anschließend in ein 500 ml Druckgefäß überführt. Das Druckgefäß wird rasch verschlossen und die Austrittsöffnung (Durchmesser der Austrittsöffnung = 1 mm) genau über der Mitte eines 500 ml Meßzylinders zentriert. Die Austrittsöffnung und der obere Rand des Meßzylinders liegen dabei in einer Ebene. Unter einem konstanten Preßluftdruck von 1 bar wird dann innerhalb eines über einen Timer gesteuerten Zeitraums von 6 Sekunden die Dieselmotorkraftstoffmischung in den Meßzylinder abgelassen. Gemessen werden jeweils das Schaum-/Flüssigkeitsvolumen in ml und die Schaumzerfallszeit in Sekunden. Die Schaumzerfallszeit ist dann beendet, wenn der volle Flüssigkeitspegel des Dieselmotorkraftstoffes sichtbar wird. Als Blindprobe wird ein Vergleichsversuch V1 ohne Anwesenheit eines Antischaummittels durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Beispiel	Siloxan Nr.	Siloxanzugabe [Gew.-ppm]	Schaum-/Flüssigkeits- volumen [ml]	Schaum- zerfallszeit [s]
1	1	15	350	20
2	2	15	375	22
3	3	15	500	42
4	4	7,5	350	18
		15	310	13
5	5	7,5	410	24
		15	340	12
6	6	7,5	320	12
		15	290	5
7	7	7,5	300	8
		15	280	4
8	8	7,5	300	9
		15	290	5
9	9	7,5	440	33
		15	400	21
10	10	7,5	340	14
		15	300	6
11	12	7,5	310	20
		15	290	9
12	13	7,5	300	12
		15	290	6
13	14	7,5	440	28
		15	375	25
V1	—	—	500	56

Die Ergebnisse aus Tabelle 4 zeigen, daß die Organopolysiloxane 1 bis 3 im Vergleich zur Blindprobe V1 zwar schaumverhindernde Eigenschaften besitzen, aber ansonsten relativ schlechte Antischaummittel darstellen.

Des weiteren ist den Ergebnissen aus Tabelle 4 zu entnehmen, daß die Organopolysiloxane 6, 7, 8, 10, 12 und 13 als Antischaummittel sehr gut wirksam sind. Das Organopolysiloxan 4 ist als Antischaummittel bedingt wirksam, während die Organopolysiloxane 5, 9 und 14 als Antischaummittel schlecht geeignet sind.

Beispiele 14 bis 18

In einem mit Flügelrührer, Manometer, Überdruckventil und Thermometer versehenen, temperierbaren 1-l-Gasautoklaven mit seitlich angebrachter Austrittsleitung (Durchmesser der Austrittsleitung = 4 mm) werden jeweils 100 ml Rohöl (dead crude oil) vom Feld Statfjord (erhältlich bei Statoil, gefördert im Frühjahr 1990) und die in Tabelle 5 angegebene Menge an Organopolysiloxan, welches in Tabelle 3 näher charakterisiert ist, in Form einer 10%igen Lösung in Ethoxypropylacetat vorgelegt. Nach Thermostatisierung auf 40°C wird bei 250 Umdrehungen/Minute das so erhaltene Gemisch für eine Dauer von 10 Minuten bei einem Druck von $8 \cdot 10^5$ Pa mit Methangas gesättigt. Danach wird über ein Umklappventil das mit Methangas gesättigte Rohöl in einen 250 ml Meßzylinder abgelassen. Bei einem Restdruck von $1 \cdot 10^5$ Pa wird der Entspannungsvorgang beendet und das Umklappventil erneut betätigt. Gemessen werden jeweils das Schaum-/Flüssigkeitsvolumen in ml und die Schaumzerfallszeit in Sekunden. Die Schaumzerfallszeit ist dann beendet, wenn der volle Flüssigkeitspiegel

der Rohölmischung sichtbar wird. Als Blindprobe wird ein Vergleichsversuch V2 ohne Anwesenheit eines Antischaummittels durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Beispiel	Siloxan Nr.	Siloxanzugabe [Gew.-ppm]	Schaum-/Flüssigkeits- volumen [ml]	Schaum- zerfallszeit [s]
14	4	100	103	8
15	5	100	187	37
16	6	100	105	10
17	8	50	115	19
15		75	105	9
		100	103	7
18	9	100	173	56
V2	—	—	189	98

Beispiele 19 bis 22

Die in den Beispielen 14 bis 18 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle des Rohöls vom Feld Statfjord Rohöl vom Feld Oseberg (erhältlich bei Norsk-Hydro, gefördert im Frühjahr 1990) eingesetzt wird. Als Blindprobe wird ein Vergleichsversuch V3 ohne Anwesenheit eines Antischaummittels durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

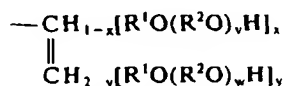
Beispiel	Siloxan Nr.	Siloxanzugabe [Gew.-ppm]	Schaum-/Flüssigkeits- volumen [ml]	Schaum- zerfallszeit [s]
19	5	50	173	65
20	6	50	103	8
21	8	10	162	19
		25	109	10
		50	103	7
22	9	50	173	65
V3	—	—	183	92

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschäumen und/oder Entgasen organischer Systeme durch Zugabe eines ein Organopolysiloxan enthaltenden Antischaummittels zum organischen System, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan solches aus Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



wobei R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet, A ein Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, worin

R¹ einen Rest der Formel —CR³H— bedeutet mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,

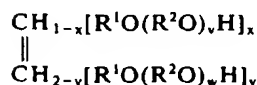
R² einen Rest der Formel —CR⁴H—CH₂— oder —CH₂CH₂CH₂— bedeutet mit R⁴ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,

v und w jeweils 0 oder eine ganze Zahl sind, wobei die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 16 ist, x und y jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe x + y 1 oder 2 ist,

- a 1, 2 oder 3 ist,
 b 0, 1 oder 2 ist und
 c 1 oder 2 ist, wobei die Summe b + c nicht größer als 3 ist,
 verwendet wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen R²O 0 oder weniger als 30 Gewichtsprozent des berechneten Molekulargewichts des Organopolysiloxans ausmachen.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan solches der allgemeinen Formel

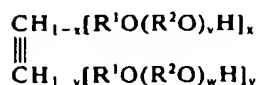


wobei das Verhältnis von m : n im Bereich von 1 : 1 bis 25 : 1 liegt,
 R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 A ein Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, worin

- R¹ einen Rest der Formel —CR³H— bedeutet mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
 R² einen Rest der Formel —CR⁴H—CH₂— oder —CH₂CH₂CH₂— bedeutet mit R⁴ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
 v und w jeweils 0 oder eine ganze Zahl sind, wobei die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 16 ist,
 x und y jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe x + y 1 oder 2 ist,
 a 1, 2 oder 3 ist,
 b 0, 1 oder 2 ist und
 c 1 oder 2 ist,
 wobei die Summe b + c nicht größer als 3 ist,
 verwendet wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von m : n im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegt.
 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen R²O 0 oder weniger als 25 Gewichtsprozent des berechneten Molekulargewicht des Organopolysiloxans ausmachen.
 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 8 ist.
 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 4 ist.
 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ einen Methylenrest und R² einen Ethylenrest bedeutet.
 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den organischen Systemen um flüssige Kohlenwasserstoffe oder flüssige Kohlenstoffe enthaltende Zusammensetzungen handelt.
 10. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



worin

- R¹ einen Rest der Formel —CR³H— bedeutet mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
 R² einen Rest der Formel —CR⁴H—CH₂— oder —CH₂CH₂CH₂— bedeutet mit R⁴ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger organischer Rest,
 v und w jeweils 0 oder eine ganze Zahl sind, wobei die Summe v + w durchschnittlich 0 bis 16 ist,
 x und y jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe x + y 1 oder 2 ist,
 mit Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül,
 in Mengen von 1,03 bis 2,0 Mol organische Verbindung (1) je Grammatom Si-gebundener Wasserstoff im Organopolysiloxan (2),
 in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird.

— Leerseite —